PCT

ORGANIZACION MUNDIAL DE LA PROPIEDAD INTELECTUAL Oficina Internacional

SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACION EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(51) Clasificación Internacional de Patentes 6:

C06B 21/00, 47/00

(11) Número de publicación internacional:

WO 99/00342

A1 (43) Fecha de publicación internacional:

7 de Enero de 1999 (07.01.99)

(21) Solicitud internacional:

PCT/ES97/00291

(22) Fecha de la presentación internacional:

26 de Noviembre de 1997 (26.11.97)

(30) Datos relativos a la prioridad:

P 9701411

26 de Junio de 1997 (26.06.97) Es

(71) Solicitante (para todos los Estados designados salvo US):
UNION ESPAÑOLA DE EXPLOSIVOS S.A. [ES/ES];
Avenida del Partenón, 16 - 5º planta, Campo de las
Naciones, E-28042 Madrid (ES).

(72) Inventores; e

- (75) Inventores/solicitantes (sólo US): BEITIA GOMEZ DE SE-GURA, Fernando [ES/ES]; Aldaia, 12, E-01130 Murguía (ES). QUINTANA ANGULO, José Ramón [ES/ES]; Errotalde, 10 B, E-48990 Getxo (ES). LANZA RIVAS, Rafael [ES/ES]; Mayor, 20, E-48930 Las Arenas (ES).
- (74) Mandatario: G⁴ DEL SANTO CABRERIZO, Pedro; Vitruvio, 23, E-28006 Madrid (ES).

(81) Estados designados: AU, BR, CA, GB, MX, NO, NZ, US, Patente ARIPO (GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), Patente europea (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

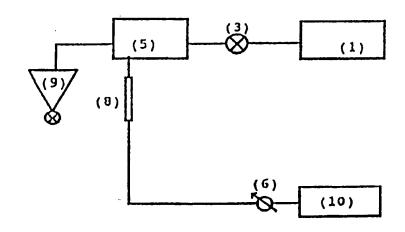
Publicada

Con informe de búsqueda internacional. Con reivindicaciones modificadas y declaración.

- (54) Title: PROCESS AND MECHANISM FOR IN SITU SENSITIZATION OF AQUEOUS EXPLOSIVES
- (54) Título: PROCEDIMIENTO E INSTALACION PARA LA SENSIBILIZACION IN SITU DE EXPLOSIVOS DE BASE ACUOSA

(57) Abstract

The process for sensitizing in situ aqueous explosives before charging the mine holes comprises the formation of an emulsion or dispersion gas-in-liquid from a low sensitivity or non explosive matrix product which consists of a liquid mixture in solution, emulsion or suspension of oxidant in fuel, and a gas. The density of the final explosive product can be varied as a function of the gas flow rate and can be controlled before introducing it into the hole. The installation comprises a tank (1) with the matrix product, a gas reserve (10), a mixture (5), a pump (3) and a gas flow rate regulating device (8) and optionally a tank (2) with a gas buble stabilizing agent, a dosing pump (4) and a flow meter (7).



(57) Resumen

El procedimiento para sensibilizar in situ explosivos de base acuosa antes de cargar los barrenos comprende la formación de una emulsión o dispersión gas en líquido a partir de un producto matriz no explosivo o de baja sensibilidad que comprende una mezcla líquida en solución, emulsión o suspensión, de oxidantes y combustibles, y un gas. La densidad del producto explosivo final se puede variar como función del caudal de gas y se controla antes de introducirlo en el barreno. La instalación comprende un depósito (1) con el producto matriz, una reserva de gas (10), un mezclador (5), una bomba (3) y un dispositivo regulador del caudal de gas (8), y, opcionalmente, un depósito (2) con un estabilizante de las burbujas de gas, una bomba dosificadora (4) y un caudalímetro (7).

UNICAMENTE PARA INFORMACION

Códigos utilizados para identificar a los Estados parte en el PCT en las páginas de portada de los folletos en los cuales se publican las solicitudes internacionales en el marco del PCT.

AL	Albania	ES	España	LS	Lesotho	SI	Eslovenia
AM	Armenia	FI	Finlandia	LT	Lituania	SK	Eslovaquia
AT	Austria	FR	Francia	LU	Luxemburgo	SN	Senegal
ΑU	Australia	GA	Gabón	LV	Letonia	SZ	Swazilandia
ΑZ	Azerbaiyán	GB	Reino Unido	MC	Мо́пасо	TD	Chad
BA	Bosnia y Herzegovina	GE	Georgia	MD	República de Moldova	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tayikistán
BE	Bélgica	GN	Guinea	MK	Ex República Yugoslava de	TM	Turkmenistán
BF	Burkina Faso	GR	Grecia		Macedonia	TR	Turquía
BG	Bulgaria	HŲ	Hungría	ML	Maií	TT	Trinidad y Tabago
BJ	Benin	IE	Irlanda	MN	Mongolia	UA	Ucrania
BR	Brasil	IL	Israel	MR	Mauritania	UG	Uganda
BY	Belartis	IS	Islandia	MW	Malawi	US	Estados Unidos de América
CA	Canadá	IT	Italia	MX	México	UZ.	Uzbekistán
CF	República Centroafricana	JP	Japón	NE	Níger	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NL	Países Bajos	ΥŲ	Yugoslavia
CH	Suiza	KG	Kirguistán	NO	Noruega	zw	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KР	República Popular	NZ	Nueva Zelandia		
CM	Camerún		Democrática de Corea	PL	Polonia		
CN	China	KR	República de Corea	PT	Portugal		
CU	Cuba	ΚZ	Kazakstán	RO	Rumania		
CZ	República Checa	LC	Santa Lucía	RU	Federación de Rusia		
DE	Alemania	LI	Liechtenstein	SD	Sudán		
DK	Dinamarca	LK	Sri Lanka	SE	Suecia		
EE	Estonia	LR	Liberia	SG	Singapur		

10

20

25

30

35

PROCEDIMIENTO E INSTALACIÓN PARA LA SENSIBILIZACIÓN IN SITU DE EXPLOSIVOS DE BASE ACUOSA

CAMPO DE LA INVENCIÓN ·

La presente invención se refiere a un procedimiento y a una instalación para la sensibilización in situ de explosivos de base acuosa mediante la incorporación de aire o gas en un mezcla no explosiva o de baja sensibilidad de oxidantes y combustibles con la formación de una emulsión o dispersión de gas en líquido.

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

El mecanismo de iniciación de los explosivos mediante la generación de puntos calientes debidos a la compresión adiabática de burbujas de gas es la base de los explosivos industriales modernos formulados sin componentes intrínsecamente explosivos.

La introducción de burbujas de gas se puede hacer bien por atrapamiento durante el mezclado o por su formación mediante una reacción química. En la patente norteamericana US 3.400.026 se describe una formulación que emplea proteína en disolución (albúmina, colágeno, proteína de soja etc.) para favorecer la formación de burbujas y su estabilización. La patente US 3.582.411 describe una formulación de hidrogel explosivo que contiene un agente promotor de espuma del tipo goma guar modificada con grupos hidroxilo.

En la patente US 3.678.140 se describe un proceso para la incorporación de aire mediante el uso de soluciones de proteína, haciendo pasar la composición por una serie de orificios a presiones de 40 a 160 psi e introduciendo simultáneamente aire mediante eductores.

La incorporación de burbujas de gas mediante su generación como fruto de una reacción química se describe en las patentes norteamericanas números 3.706.607, 3.711.345,

25

3.713.919, 3.770.522, 3.790.415 y 3.886.010.

En lo relativo a la fabricación del explosivo in situ, esto es, en el mismo camión utilizado para el bombeo del explosivo a los barrenos, las primeras patentes se deben a IRECO, tal como se describe en las patentes US 3.303.738 y 3.338.033. Estas patentes se caracterizan por la fabricación en el camión de un explosivo del tipo hidrogel mediante la dosificación y mezcla de una solución líquida de sales oxidantes con un material sólido que contiene sales oxidantes y espesantes. En la patente US 3.610.088 (IRECO) utilizan el mismo método de las patentes anteriores para la formación del hidrogel in situ e incorporan la adición simultánea de aire bien mediante atrapamiento mecánico o su generación mediante reacción química. La patente EP 0 203 230 (IRECO) describe un mezclador compuesto por palas móviles y fijas que permite la fabricación in situ de un agente de voladura del tipo emulsión de agua en aceite. La sensibilización de esta emulsión se realiza por la adición de partículas de baja densidad (oxidantes o microesferas huecas).

La fabricación del explosivo in situ tiene como principal ventaja la disminución en el riesgo durante el transporte. Como contrapartida no se pueden asegurar los mismos, niveles de calidad en el producto que si éste se fabricara en una planta de fabricación.

Otra alternativa es el transporte del producto terminado sin sensibilizar suficientemente, esto es, a una densidad tal que no tenga capacidad de propagar una detonación estable. En este contexto se ha generalizado en los últimos años el transporte del producto matriz y su sensibilización en mina bien mediante su mezcla con nitratos particulados de baja densidad o mezclas de nitrato amónico con hidrocarburo (ANFO) o mediante la generación de burbujas por medio de una reacción química. La patente US 4.555.278 describe un explosivo de este tipo fabricado por mezcla de emulsión y ANFO. La patente europea EP 0 194 775 describe un explosivo

del tipo del anterior, formado a partir de una matriz de hidrogel.

La sensibilización de la emulsión matriz mediante la generación de burbujas de gas por reacción química es el método más extendido en la actualidad. Sin embargo para evitar la coalescencia de las burbujas de gas, tal como se describe en la patente US 4.008.108, el bombeo y la manipulación de la emulsión se deben realizar antes de que se produzca la reacción de gasificación. Este método presenta asi la gran desventaja de tener que esperar un cierto tiempo desde que se llenan los barrenos hasta que se alcanza la densidad final, no teniendo capacidad de maniobra si la densidad obtenida no coincide con la esperada, pudiéndose producir fallos de sensibilización o un reparto incorrecto de explosivo en la columna del barreno.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

La Figura 1 muestra un esquema de una realización particular de una instalación para la sensibilización in situ de un explosivo de base acuosa proporcionada por esta invención.

La Figura 2 muestra un esquema de otra realización particular de una instalación para la sensibilización in situ de un explosivo de base acuosa proporcionada por esta invención que incluye un depósito de estabilizante, una bomba dosificadora y un caudalímetro.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

La invención proporciona un procedimiento para la sensibilización in situ de explosivos de base acuosa, que comprende:

a) el transporte de un producto matriz no explosivo o de baja sensibilidad compuesto por una mezcla líquida con base acuosa que comprende oxidantes y combustibles, en solución, en emulsión o en suspensión, junto con opcionalmente agentes

35

sensibilizantes y espesantes; y

b) la dosificación y envío de dicho producto matriz y de un gas hacia un mezclador donde se mezclan y se sensibiliza el explosivo mediante la formación de una emulsión o dispersión gas en líquido, ajustando su densidad mediante la regulación del caudal de gas.

Opcionalmente, el procedimiento puede incluir la adición de una solución estabilizante de las burbujas de gas.

En el sentido usado en esta descripción "sensibilización 10 in situ" se refiere a la sensibilización del explosivo antes de la carga de los barrenos.

El producto matriz está compuesto por una mezcla líquida con base acuosa que comprende oxidantes y combustibles en solución, en emulsión o en suspensión, y opcionalmente, sensibilizantes y espesantes.

Como sales oxidantes se pueden emplear nitratos, cloratos y percloratos de amonio, de metales alcalinos y alcalinotérreos, y sus mezclas. En concreto estas sales pueden ser entre otras, los nitratos, cloratos y percloratos de amonio, sodio, potasio, litio, magnesio, calcio, o bien sus mezclas. La concentración total de sales oxidantes presente en el producto matriz puede variar entre el 30% y el 90% en peso de la formulación, preferiblemente entre el 40 y el 75%.

Como combustibles se pueden emplear compuestos orgánicos pertenecientes al grupo formado por hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos alifáticos saturados o insaturados, aceites, derivados del petróleo, derivados de origen vegetal tales como almidones, harinas, serrín, melazas y azúcares, o combustibles metálicos finamente divididos tales como aluminio o ferro-silicio. En general, la concentración total de combustibles en el producto matriz puede variar entre el 1% y el 20% en peso de la formulación, preferiblemente entre el 3% y el 7%.

Como sensibilizantes se pueden utilizar nitratos de

alquilamina, nitratos de alcanolamina, y sus mezclas, tales como nitrato de metilamina, nitrato de etanolamina, nitrato de dietanolamina, nitrato de dietanolamina, nitrato de dimetil-amina, así como los nitratos de otras aminas hidrosolubles como hexamina, dietilentriamina, etilendiamina, laurilamina, y sus mezclas. La concentración total de sensibilizantes en el producto matriz (en caso de que estén presentes) puede variar entre el 0,5% y el 40% en peso de la formulación, preferiblemente entre el 2% y el 30%.

Como agentes espesantes se pueden utilizar productos derivados de semillas tales como goma guar, galactomananos, productos biosintéticos tales como goma de xantano, almidón, celulosa y sus derivados tales como carboximetilcelulosa o polímeros sintéticos como poliacrilamida. La concentración de espesantes en el producto matriz (en caso de que estén presentes) puede variar entre el 0,1% y el 5% en peso de la formulación, preferiblemente entre el 0,5% y el 2%.

La formación de la emulsión o dispersión de gas en el producto matriz se realiza en un mezclador en línea preferentemente del tipo dinámico tal como un agitador. El producto matriz, el gas y opcionalmente el agente estabilizante de burbujas se envían al mezclador mediante sus respectivos dosificadores. En una realización preferida, la alimentación de los componentes se realiza por el fondo del mezclador saliendo el producto por rebose por la parte superior.

Como gases se pueden emplear los habitualmente utilizados para la sensibilización de explosivos tales como nitrógeno, oxígeno, aire o dióxido de carbono. La relación volumétrica entre el gas y el producto matriz puede variar entre 0,05 y 5, preferiblemente entre 0,1 y 1.

Adicionalmente, se pueden añadir agentes estabilizantes de las burbujas de gas, entre los que se encuentran disoluciones o dispersiones de tensioactivos del tipo de los derivados de aminas de ácidos grasos como por ejemplo acetato

25

35

de lauril amina o proteínas del tipo albúmina de huevo, lactoalbúmina, colágeno, proteína de soja, proteína de guar o goma guar modificada del tipo hidroxipropil guar. El agente estabilizante puede añadirse al producto matriz en una concentración comprendida entre el 0,01% y el 5% en peso de la formulación, preferiblemente entre el 0,1% y el 2%.

Mediante este procedimiento se puede fabricar un explosivo con la densidad adecuada antes de su carga en el barreno, permitiendo de ese modo controlar la calidad del explosivo que se está cargando.

Una vez sensibilizado el explosivo éste se puede bien enviar directamente a los barrenos o bien añadirle un agente reticulante para mejorar su resistencia al agua. Entre los agentes reticulantes se pueden utilizar compuestos de antimonio tales como piroantimoniato potásico, tartrato de antimonio y potasio, compuestos de cromo tales como ácido crómico, dicromato sódico o potásico, compuestos de zirconio tales como sulfato de zirconio o diisopropilamina lactato de zirconio, compuestos de titanio tales como trietanolamina quelato de titanio o de aluminio como el sulfato de aluminio. La concentración del agente de reticulación puede variar entre el 0,01% y el 5% en peso de la formulación, preferiblemente entre el 0,01% y el 2%.

En una realización particular y preferida, el procedimiento de sensibilización in situ de un explosivo de base acuosa proporcionado por esta invención se lleva a cabo en un camión de carga de barrenos que dispone de un depósito que contiene el producto matriz, una bomba dosificadora del producto matriz y un dispositivo para la dosificación de gas al producto matriz en el mezclador.

El procedimiento de sensibilización in situ de un explosivo de base acuosa proporcionado por esta invención tiene la ventaja de permitir variar instantáneamente la densidad del explosivo, así como el tamaño de las burbujas de aire mediante el ajuste de la energía aplicada en el

30

35

mezclador. De esta forma para un valor de densidad final del explosivo, se puede actuar sobre su sensibilidad y velocidad de detonación. Adicionalmente, con el procedimiento de la invención se puede fabricar únicamente el explosivo que se debe cargar en el barreno. La elevada precisión del método permite variar la densidad del explosivo tanto entre barrenos como en un mismo barreno.

Opcionalmente se contempla la adición de oxidantes particulados o explosivos del tipo ANFO, es decir, una mezcla de un oxidante particulado y un hidrocarburo.

La invención también se refiere a una instalación para la sensibilización in situ de explosivos de base acuosa de acuerdo con el procedimiento anteriormente descrito, como la mostrada en la Figura 1, que comprende:

- un depósito (1) para el almacenamiento del producto matriz;
 - una reserva de gas(10)
 - un mezclador (5)
- una bomba (3) que conecta el depósito (1) de producto
 matriz al mezclador; y
 - un dispositivo regulador del caudal de gas caudalímetro (8).

El mezclador (5) puede operar en continuo y puede ser de tipo dinámico como por ejemplo un agitador o un mezclador estático. A la salida del mezclador (5) puede colocarse una bomba provista de tolva (9) que se utiliza para cargar el explosivo ya sensibilizado en los barrenos.

La Figura 2 muestra una realización alternativa de la instalación proporcionada por esta invención adecuada para la realización del procedimiento en el que se añade un estabilizante a la mezcla del producto matriz y el gas en el mezclador. Esta instalación alternativa comprende, además de los equipos anteriormente mencionados, un depósito (2) para el almacenamiento de solución estabilizante de las burbujas de gas, una bomba dosificadora (4) y un caudalímetro (7).

En una realización particular y preferida, la instalación se encuentra sobre un camión de carga de barrenos o camión bombeador, que dispone de un depósito que contiene el producto matriz, una bomba de carga a los barrenos y un dispositivo para dosificar el gas al producto matriz.

La invención se ilustra mediante el siguiente ejemplo que en ningún caso es limitativo del alcance de la invención.

10

EJEMPLO

En este ejemplo se describe una instalación tipo y el explosivo fabricado en el mismo.

Esta instalación está situada sobre un camión que permite el transporte de la mezcla matriz y su sensibilización en la mina. Consta de los siguientes elementos (Figura 2):

- un depósito (1) de 10.000 l donde se almacena la mezcla matriz;
- un depósito (2) de 200 l para el almacenamiento del 20 estabilizante;
 - dos bombas (3 y 4) para el trasvase de la mezcla matriz y el estabilizante hasta un mezclador (5) del tipo agitador;
- una válvula (6) conectada a una línea de aire, para la dosificación de aire al mezclador (5);
 - dos caudalímetros (7 y 8) intercalados entre la bomba (4), la válvula (6) y el mezclador (5) para el control de los caudales de estabilizante y aire respectivamente; y
 - una bomba provista de una tolva (9) situada a la 0 salida del mezclador (5) utilizada para cargar el explosivo ya sensibilizado en los barrenos.
 - El depósito (1) se llenó con la formulación matriz descrita en la Tabla 1.

	Tab.	la 1	
Composición	del	producto	matriz

Componente	&
Agua	11,5
Nitrato amónico	75,6
Nitrato de monometilamina	9,2
Goma guar	0,6
Aceite mineral	3,1

La densidad de este producto matriz antes de su sensibilización en el dispositivo anteriormente descrito, era de 1,49 g/cm³. En el depósito (2) se preparó una solución de estabilizante compuesta por 90 partes de agua y 10 partes de suero de leche en polvo con un contenido de proteína del 30%.

Posteriormente al calibrado de los dosificadores, se comenzó la operación conectando el agitador y las diferentes bombas en las condiciones descritas en la Tabla 2.

Tabla 2
Condiciones de operación y propiedades del explosivo obtenido

Mezclador r.p.m.	Matriz kg/min	Estabilizante kg/min	Aire l/min	Densidad g/cm³	Velocidad m/s
520	150	0,5	23	1,21	3850
750	150	1 .	35	1,11	4050
1.300	200	1,5	40	1,15	4500
1.000	100	1	35	0,98	4400
1.200	80	1	50	0,77	3200

El explosivo ya sensibilizado salía por rebose del mezclador (5) cayendo sobre la tolva (9) desde donde se bombeó a los barrenos inyectándole en la manguera una

solución reticulante de ácido crómico al 6% en agua.

Los valores de velocidad de detonación corresponden a muestras ensayadas en tubo de hierro de 50 mm de diámetro interior e iniciadas con un multiplicador de 15 g de pentrita (PETN).

REIVINDICACIONES

- 1. Un procedimiento para la sensibilización in situ de explosivos de base acuosa, caracterizado porque comprende:
- a) el transporte de un producto matriz no explosivo o de baja sensibilidad compuesto por una mezcla líquida con base acuosa que comprende oxidantes y combustibles, en solución, en emulsión o en suspensión, junto con opcionalmente agentes sensibilizantes y espesantes; y
- b) la dosificación y envío del producto matriz y de un 10 gas hacia un mezclador donde se sensibiliza el explosivo mediante la formación de una suspensión o emulsión de gas en líquido, ajustando su densidad mediante la regulación del caudal de gas.
- 2. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho producto matriz comprende entre el 30% y el 90% en peso de oxidantes.
- 3. Un procedimiento según la reivindicación 1,
 20 caracterizado porque dicho producto matriz comprende un
 oxidante seleccionado del grupo formado por los nitratos,
 cloratos y percloratos de amonio, de metales alcalinos y
 alcalinotérreos, y sus mezclas.
- 4. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho producto matriz comprende entre el 1% y el 20% en peso de combustibles.
- 5. Un procedimiento según la reivindicación 1, 30 caracterizado porque dicho producto matriz comprende un combustible seleccionado del grupo formado por hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos alifáticos, aceites, derivados del petróleo, derivados de origen vegetal, combustibles metálicos finamente divididos, y sus mezclas.

6. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho producto matriz comprende entre el 0,5% y el 40% en peso de sensibilizantes.

5

- 7. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho producto matriz comprende un sensibilizante seleccionado del grupo formado por nitratos de alquilamina, nitratos de alcanolamina, nitratos de hexamina, nitrato de etilendiamina, nitrato de dietilentriamina, nitrato de laurilamina y sus mezclas.
- 8. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho producto matriz comprende entre el 0,1% y el 5% en peso de agentes espesantes.
- 9. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho producto matriz comprende un agente espesante seleccionado del grupo formado por productos 20 derivados de semillas, productos biosintéticos y sus derivados y polímeros sintéticos.
- 10. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho gas se selecciona del grupo 25 formado por aire, nitrógeno, oxígeno y dióxido de carbono.
 - 11. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la relación volumétrica entre el gas y el producto matriz está comprendida entre 0,05 y 5.

- 12. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque incluye además la adición de una solución estabilizante de las burbujas de gas.
- 35 13. Un procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque dicha solución estabilizante de las

burbujas de gas se selecciona del grupo formado por disoluciones o dispersiones de tensioactivos del tipo de los derivados de aminas de ácidos grasos, proteínas y goma guar 5 modificada.

- 14. Una instalación para la sensibilización in situ de explosivos de base acuosa, de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada porque contiene al menos:
 - Un depósito para el almacenamiento del producto matriz:
 - una reserva de gas;
 - un mezclador;
 - una bomba que conecta el depósito de producto matriz al mezclador; y
- un dispositivo regulador del caudal de gas.
- 15. Una instalación según la reivindicación 14, caracterizada porque contiene además un depósito para el almacenamiento de una solución estabilizante de las burbujas 20 de gas y una bomba dosificadora.
 - 16. Una instalación según cualquiera de las reivindicaciones 14 ó 15, caracterizada porque está situada sobre un camión cargador de barrenos.

25

10

17. Una instalación según cualquiera de las reivindicaciones 14 a 16, caracterizada porque el mezclador funciona en continuo.

18. Una instalación según cualquiera de las reivindicaciones 14 a 17, caracterizado porque el mezclador es del tipo dinámico.

=

REIVINDICACIONES MODIFICADAS

[recibidas por la Oficina Internacional el 26 de octubre de 1998 (26.10.98); reivindicaciones 1-18 reemplazadas por las revindicaciones 1-18 modificadas (3 páginas)]

- 1. Un procedimiento para la sensibilización in situ de explosivos de base acuosa, que comprende (i) el transporte al lugar de carga de los barrenos de un producto matriz no explosivo o de baja sensibilidad compuesto por una mezcla líquida con base acuosa que comprende oxidantes y combustibles, en solución, emulsión o en suspensión, junto con, opcionalmente, agentes sensibilizantes y espesantes, y (ii) la sensibilización de dicho producto matriz antes de su carga en los barrenos, caracterizado porque
- dicha sensibilización se lleva a cabo mezclando dicho producto matriz con un gas en un mezclador, mediante la formación de una suspensión o emulsión de gas en líquido; y
 - la densidad del explosivo sensibilizado se ajusta regulando el caudal del gas.

- 2. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho producto matriz comprende entre el 30% y el 90% en peso de oxidantes.
- 3. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho producto matriz comprende un oxidante seleccionado del grupo formado por los nitratos, cloratos y percloratos de amonio, de metales alcalinos y alcalinotérreos, y sus mezclas.
- 4. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho producto matriz comprende entre el 1% y el 20% en peso de combustibles.
- 5. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que 35 dicho producto matriz comprende un combustible seleccionado del

grupo formado por hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos alifáticos, aceites, derivados del petróleo, derivados de origen vegetal, combustibles metálicos finamente divididos, y sus mezclas.

- 6. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho producto matriz comprende entre el 0,5% y el 40% en peso de sensibilizantes.
- 7. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho producto matriz comprende un sensibilizante seleccionado del grupo formado por nitratos de alquilamina, nitratos de alcanolamina, y sus mezclas.
- 8. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho producto matriz comprende entre el 0,1% y el 5% en peso de agentes espesantes.
- 9. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que 20 dicho producto matriz comprende un agente espesante seleccionado del grupo formado por productos derivados de semillas, productos biosintéticos y sus derivados y polímeros sintéticos.
- 10. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que 25 dicho gas se selecciona del grupo formado por aire, nitrógeno, oxígeno y dióxido de carbono.
- 11. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que la relación volumétrica entre el gas y el producto matriz está 30 comprendida entre 0,05 y 5.
 - 12. Un procedimiento según la reivindicación 1, que incluye además la adición de una solución estabilizante de las burbujas de gas.

- 13. Un procedimiento según la reivindicación 12, en el que dicha solución estabilizante de las burbujas de gas se selecciona del grupo formado por disoluciones o dispersiones de tensioactivos del tipo de los derivados de aminas de ácidos grasos, proteínas y goma guar modificada.
 - 14. Una instalación para la sensibilización in situ de explosivos de base acuosa de acuerdo con la reivindicación 1, que contiene al menos:
- 10 un depósito para el almacenamiento del producto matriz;
 - una reserva de gas;
 - un mezclador;
 - una bomba que conecta el depósito de producto matriz al mezclador; y
- un dispositivo regulador del caudal de gas.
 - 15. Una instalación según la reivindicación 14, que contiene además un depósito para el almacenamiento de una solución estabilizante de las burbujas de gas y una bomba dosificadora.

- 16. Una instalación según cualquiera de las reivindicaciones 14 ó 15, situada sobre un camión cargador de barrenos.
- 17. Una instalación según cualquiera de las reivindicaciones 25 14 a 16 en la que el mezclador funciona en continuo.
 - 18. Una instalación según cualquiera de las reivindicaciones 14 a 17 en la que el mezclador es del tipo dinámico.

DECLARACION SEGUN EL ARTICULO 19

Bases para las nuevas reivindicaciones

La reivindicación 1 reemplaza a la reivindicación 1 originalmente presentada.

Las reivindicaciones 2 a 18 se mantienen sin modificar.

La reivindicación 1, tal como ahora se ha redactado, señala claramente los aspectos esenciales de la invención objeto de esta solicitud de patente. La nueva reivindicación 1 se basa en la reivindicación 1 original en combinación con lo mencionado, por ejemplo, en la página 4, líneas 5-7, desde la página 5, línea 35 a la página 6, línea 3, y en el Ejemplo que acompaña a la descripción de esta solicitud de patente.

Comentarios al Informe de Búsqueda Internacional

1. Los documentos citados en el Informe de Búsqueda Internacional, en adelante (IBI) han sido los siguientes:

D1: EP 0 203 230 A1 D2: CA 2.136.572 A D3: EP 0 322 097 A1 D4: EP 0 403 091 A1 D5: US 4.287.010 A1 D6: EP 0 131 355 A1

- 2. La presente invención se enfrenta al problema de desarrollar un método para sensibilizar in situ explosivos de base acuosa obtenidos a partir de un producto matriz no explosivo o de baja sensibilidad que permita variar fácilmente la densidad del explosivo así como el tamaño de las burbujas de gas. Las distintas soluciones aportadas por el estado de la técnica para sensibilizar explosivos in situ obtenibles a partir de productos matriz de baja sensibilidad comprenden:
 - a) la mezcla con nitratos particulados de baja densidad o sus mezclas con aceite mineral (ANFO),
 - b) la mezcla con partículas de baja densidad (microesferas huecas), o
 - c) la generación de burbujas por medio de una reacción química.

Las soluciones a) y b) permiten controlar la densidad del explosivo antes de llenar los barrenos, mientras que en la c) la reacción química que genera el gas se produce después de que se hayan llenado los barrenos por lo que no se tiene la posibilidad de corregir la densidad del explosivo en caso de que ésta no fuera la adecuada.

Sin embargo, la solución propuesta por la invención radica en sensibilizar in situ un producto matriz no explosivo o de baja sensibilidad, de base acuosa, mediante un procedimiento que se caracteriza porque:

a) se dosifican y mezclan las cantidades apropiadas de:

- i) un producto matriz no explosivo o de baja sensibilidad compuesto por una mezcla líquida con base acuosa que comprende oxidantes y combustibles junto con, opcionalmente, agentes sensibilizantes y espesantes; y
- ii) un gas,

con lo que se forma una suspensión o emulsión de gas en líquido; y porque

- b) la densidad del explosivo sensibilizado se ajusta mediante la regulación del caudal del gas.
- 3. Ninguno de los documentos citados en el IBI priva de novedad ni de mérito inventivo a la invención objeto de esta solicitud de patente, tal como ahora se reivindica [sensibilización de explosivos in situ por incorporación de un gas y control de la densidad del explosivo regulando el caudal del gas], puesto que tales documentos parecen indicar que, antes de la presentación de esta solicitud de patente, era conocido:
- la posibilidad de sensibilizar explosivos in situ por adición de partículas de baja densidad (D1 y D3), o por gasificación química (D2); y
- la posibilidad de sensibilizar explosivos en planta mediante la incorporación de un gas (D5 y D6).

Por otra parte, D3 y D4 parecen referirse a la preparación del "producto matriz" antes de su sensibilización.

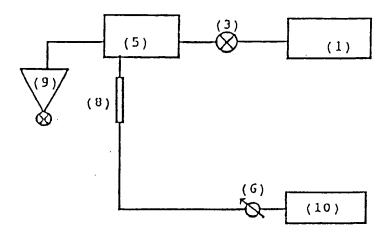
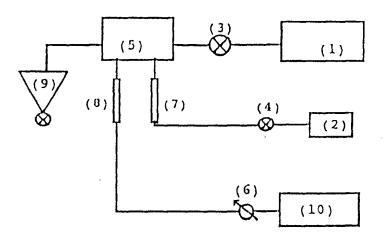


Figura 1



F_{igura 2}

. INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES 97/00291

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC⁶ CO6B 21/00, CO6B 47/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC⁶ CO6B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
х	EP 2032230 A (IRECO INCORPORATED) 3 December 1986 (03.12.86) Claims, pag. 1	1-13,14-17
X	CA 2136572 A (AECI EXPLOSIVES LTD) 27 May 1995 (27.05.95) Claims	1-13,14-17
х	EP 322097 A (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC) 28 June 1989 (28.06.89) Claims 1,28, claim 29	1-13,14-17
х	EP 403091 A (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC) 19 December 1990 (19.12.90) Claim 1	1–13
A	US 42871010 (OWEN) 1 September 1981 (01.09.81) Claims 1,15	1-13

	X	Further documents are listed in the continuation of Box C.	را	See patent family annex.
	*	Special categories of cited documents:	"T"	later document published after the international filing date or priority
	"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance		date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
l	"E"	earlier document but published on or after the international filing date	"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive
İ	"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other		step when the document is taken alone
I		special reason (as specified)	447**	document of particular relevance: the claimed invention cannot be

special reason (as specified)

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

the priority date claimed	document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report		
5 February 1998 (05.02.98)	19 February 1998 (19.02.98)		
Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer		
S.P.T.O.			
Facsimile No.	Telephone No.		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES 97/00291

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
A	EP 131355 (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 16 January 1985 (16.01.85) Claims	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No PCT/ES 97/00291

Patent document cited in search report	Publication date		nt familiy ember(s)	Publication date
EP 203230 A	(03.12.86	US 452663 ZA 850390 AU 428388 NO 850220 DE 357923 CA 129987	28.11.85 27.11.86 25 22.12.86 22 20.09.90
CA 2136572 A	2	27.05.95	AU 790229 ZA 940892 CN 110945	5 27.09.95
EP 322097 A	2	28.06.89	NO 880559 AU259538 GB 221563 BR 880666 ZA 880874 JP 128218 US 491177 CN 103449 CA 132572 DE 388691 ES 204820 PH 2678	8 29.06.89 27.09.89 29.08.89 0 30.08.89 0 14.11.89 0 27.03.90 12 09.08.89 15 04.01.94 0 17.02.94 16.03.94
EP 403091 A]	9.12.90	GB 223261 US 498685 AU 559839 NO 900267 CA 201830 ZA 900417 BR 900285 DE 6900986 ES 205532 IE 6843	8 22.01.91 90 20.12.90 75 17.12.90 13 16.12.90 15 27.02.91 15 20.08.91 21.07.94 16.08.94
US 4287010 A		01.09.81	BE 880733 PT 70653 BR 800014 DE 295190 GB 205535 NO 790404 SE 791019 JP 5602679 FR 246311 ZA 800087 CH 63032 CA 113370 IL 5892 AT 800000 CS 800025 IT 119335	11.12.80 13.01.81 15. 26.02.81 18. 04.03.81 19. 02.03.81 19. 09.03.81 10. 09.03.81 11. 09.03.81 12. 09.03.81 13. 00.03.81 14. 03.81 15. 06.82 19. 10.82 19. 10.82

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No PCT/ES 97/00291

Patent document cited in search report	Publication date	ì	familiy aber(s)	Publication date
EP 131355 A	10	6.01.85	GB 214040 AU 278948 NO 840190 BR 848220 JP 6000509 PT 7857 ZA 840353 CA 121734 ES 8703394 DE 348176 CS 8606076	4 15.11.84 6 10.12.84 0 18.12.84 2 11.01.85 9 16.01.85 1 30.10.85 2 03.02.87 4 01.05.87 7 03.05.90 8 18.11.92

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internac \\no PCT/ES 97/00291

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

CIP⁴ C06B 21/00, C06B 47/00 De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y la CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima consultada (sistema de clasificación, seguido de los símbolos de clasificación) CIP C06B

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoria*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
Х	EP 203230 A (IRECO INCORPORATED) 03.12.86 Reivindicaciones, pág. 1	1-13, 14-17
Х	CA 2136572 A (AECI EXPLOSIVES LTD) 27.05.95 Reivindicaciones	1-13, 14-17
Х	EP 322097 A (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC) 28.06.89 Reivindicaciones 1,28, reivindicación 29	1-13, 14-17
X	EP 403091 A (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC) 19.12.90 Reivindicación 1	1-13
A	US 42871010 (OWEN) 01.09.81 Reivindicaciones 1,15	1-13
A	EP 131355 (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 16.01.85 Reivindicaciones	1-13

En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentes	entos Los documentos de familias de patentes se indican en el anexo
Categorías especiales de documentos citados: "A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante. "E" documentos anterior aunque publicado en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior. "L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada). "O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio. "P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.	"Y" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad, que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención. "X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento asisladamente considerado. "Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, resultando dicha combinación evidente para un experto en la materia. "&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.
Fecha en que se ha concluido la búsqueda internacional. 5 Febrero 1998 (05.02.98)	Fecha de expedición del Informe de Búsqueda Internacional 1 9 FEB 1998 (1 9. 02. 98)
Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la Búsqueda Internacional O.E.P.M. C/Panamá 1, 28071 Madrid, España. nº de fax +34 1 3495304	Funcionario autorizado P. FERNÁNDEZ FERNÁNDEZ nº de teléfono +34 1 3495352

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL Información relativa a miembros de familias de patentes

Solicitud internacional n° PCT/ ES 97/00291

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de publicación
EP 203230 A	03.12.86	US 4526633 ZA 8503908 AU 4283885 NO 8502205 DE 3579232 CA 1299876	02.07.85 28.11.85 27.11.86 22.12.86 20.09.90 05.05.92
CA 2136572 A	27.05.95	AU 7902294 ZA 9408925 CN 1109459	01.06.95 27.09.95 04.10.95
EP 322097 A	28.06.89	NO 8805593 AU2595388 GB 2215635 BR 8806666 ZA 8808740 JP 1282180 US 4911770 CN 1034492 CA 1325725 DE 3886910 ES 2048205 PH 26789	10.07.89 29.06.89 27.09.89 29.08.89 30.08.89 14.11.89 27.03.90 09.08.89 04.01.94 17.02.94 16.03.94 13.10.92
EP 403091 A	19.12.90	GB 2232614 US 4986858 AU 5598390 NO 9002675 CA 2018303 ZA 9004175 BR 9002855 DE 69009863 ES 2055325 IE 68432	19.12.90 22.01.91 20.12.90 17.12.90 16.12.90 27.02.91 20.08.91 21.07.94 16.08.94 12.06.96
US 4287010 A	01.09.81	BE 880733 PT 70652 BR 8000143 DE 2951905 GB 2055358 NO 7904043 SE 7910197 IP 56026798 FR 2463110 ZA 8000874 CH 630325 CA 1133702 IL 58920 AT 8000007 CS 8000259 IT 1193350	19.06.80 11.12.80 13.01.81 26.02.81 04.03.81 09.03.81 14.03.81 27.03.81 05.05.81 15.06.82 19.10.82 31.07.83 15.09.85 12.09.90 15.06.88

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL Información relativa a miembros de familias de patentes

Solicitud internacional nº PCT/ ES 97/00291

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de publicación
EP 131355 A	16.01.85	GB 2140404	28.11.84
	10.01.03	AU 2789484	15.11.84
		NO 8401906	10.12.84
		BR 8482200	18.12.84
		JP 60005092	11.01.85
		PT 78579	16.01.85
		ZA 8403531	30.10.85
		CA 1217342	03.02.87
		ES 8703394	01.05.87
		DE 3481767	03.05.90
		CS 8403458	18.11.92
		CS 8606079	18.11.92